

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04528596

LIQUID EPOXY RESIN COMPOSITION

PUB. NO.: 06-172496 [JP 6172496 A]
PUBLISHED: June 21, 1994 (19940621)
INVENTOR(s): OKUNO TATSUYA
 BESSHO SHINJI
APPLICANT(s): SUNSTAR ENG INC [367781] (A Japanese Company or Corporation),
 JP (Japan)
APPL. NO.: 04-324106 [JP 92324106]
FILED: December 03, 1992 (19921203)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide the subject composition excellent in workability and useful for protecting chips, comprising an epoxy resin with both terminals of silanol organopolysiloxane, a silane coupling compound, an urethane-modified silicone resin as a dispersion stabilizer and fused silica.

CONSTITUTION: The objective composition comprises (A) 100 pts.wt. of an epoxy resin, (B) 5-200 pts.wt. of an organo polysiloxane having silanol groups at both the molecular ends, (D) 0.01-20 pts.wt. of an urethane-modified silicone resin as a dispersion stabilizer, (E) 50-450 pts.wt. of fused silica, and (C) a silane coupling compound having at least two alkoxysilyl groups in the molecule, the molar ratio between the alkoxy groups and the hydroxyl groups of the polysiloxane B being 0.1-15.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 7 3 8 4 8 7 号

(45) 発行日 平成10年(1998)4月8日

(24) 登録日 平成10年(1998)1月16日

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号
C 0 8 G 59/40
C 0 8 K 13/02
C 0 8 L 63/00
83/06
H 0 1 L 23/29

F I
C 0 8 G 59/40
C 0 8 K 13/02
C 0 8 L 63/00 Z
83/06
H 0 1 L 23/30 R

請求項の数 2

(全 1 1 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-324106
(22) 出願日 平成4年(1992)12月3日
(65) 公開番号 特開平6-172496
(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日
審査請求日 平成7年(1995)3月20日

(73) 特許権者 390008866
サンスター技研株式会社
大阪府高槻市明田町7番1号
(72) 発明者 奥野 辰弥
大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技
研株式会社内
(72) 発明者 別所 信次
大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技
研株式会社内
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

審査官 小林 均

(56) 参考文献 特開 平4-33914 (J P, A)
特開 昭63-241061 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 液状エポキシ樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) エポキシ樹脂、
(B) 両末端シラノールオルガノポリシロキサン、
(C) 1 分子内に少なくとも 2 個のアルコキシシリル基を
有するシランカップリング化合物で、そのアルコキシ基
と上記ポリシロキサン(B)の水酸基とのモル比率が 0.
1 ~ 1 5、
(D) 分散安定剤として、(a) 両末端アルコール性ヒドロ
キシル基または両末端アミノ基もしくはイミノ基含有シ
リコーン化合物と (b) 多価ヒドロキシルまたは多価アミ
ノもしくはイミノ化合物と (c) ジイソシアネート化合物
と (d) 両末端にヒドロキシル基またはアミノ基を含有す
る鎖延長剤との反応生成物からなるウレタン変性シリコ
ーン樹脂、および
(E) 溶融シリカから成ることを特徴とする液状エポキシ

2

樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) ~ (E) 成分の配合割合が、(A) 1 0
0 重量部に対してそれぞれ、(B) 5 ~ 2 0 0 重量部、
(D) 0. 0 1 ~ 2 0 重量部および (E) 5 0 ~ 4 5 0 重量
部である請求項 1 記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は液状エポキシ樹脂組成
物、更に詳しくは、電気・電子部品であるハイブリッド
I C やチップオンボードなどの I C チップを封止保護す
る目的で、ポッティングやコーティングに使用される液
状エポキシ樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】 電気・電子部品の小型化や薄膜化のため、
たとえばセラミック基板上に I C チップを搭載し、

回路パターンとボンディングしたハイブリッドICや、プリント配線板上にICチップを直接搭載したチップオンボードの需要が急激に伸びている。しかし、これらの部品に搭載されるICチップは裸の状態にあるため、これに適当な封止材料をポッティングあるいはコーティングして外部ストレスから保護する必要がある。

【0003】ところで、封止材料としてエポキシ樹脂を主成分とした一液型の、たとえばエポキシ樹脂に対し、特定のシリコン化合物および分散安定剤を加え、攪拌混合して得られたシリコン樹脂粒子をエポキシ樹脂マトリックス中に分散せしめた液状組成物が知られている。この組成物は内部応力が低く、特に封止されるICチップの熱ストレス低減に有効ではあるが、さらに性能上の耐湿信頼性や低線膨張率を確保するのに多量の充填材(溶融シリカ、結晶性シリカなど)を配合した場合、急激な粘度上昇が起り、ポッティングやコーティングの作業に問題があった。このため本発明者らの研究により、IC封止後の耐湿信頼性を悪化することなく、かつ多量の充填材を含むも適度の粘度を有し、作業性の良好な液状エポキシ樹脂組成物として、(A)エポキシ樹脂、(B)両末端シランオールオルガノポリシロキサン、(C)1分子内に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有するシランカップリング化合物で、そのアルコキシ基と上記ポリシロキサン(B)の水酸基とのモル比率が0.1~15、(D)分散安定剤として、4種のオルガノポリシロキサン誘導体の群から選ばれる少なくとも1種、(E)溶融シリカ、および(F)粘度低下剤として特定のポリエーテル変性シリコン化合物から成る液状エポキシ樹脂組成物を開発し、これについて特許出願公開に至っている(特開平4-33914号公報参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この特許出願公開された液状エポキシ樹脂組成物にあっても、粘度低下剤であるポリエーテル変性シリコン化合物(F)に起因して吸水率がアップする問題が生じる。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、分散安定剤として特定のウレタン変性シリコン樹脂を用いれば、シリコン樹脂粒子の分散安定化と同時に粘度低下機能を発揮することができ、上述の粘度低下剤の使用を省略できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち、本発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)両末端シランオールオルガノポリシロキサン、(C)1分子内に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有するシランカップリング化合物で、そのアルコキシ基と上記ポリシロキサン(B)の水酸基とのモル比率が0.1~15、(D)分散安定剤として、(a)両末端アルコール性ヒドロキシル基または両末端アミノ基もしくはイミノ基含有シリコン化合物(以下、両末端活性水素シリコン

化合物と称す)と(b)多価ヒドロキシルまたは多価アミノもしくはイミノ化合物(以下、多価活性水素化合物と称す)と(c)ジイソシアネート化合物と(d)両末端にヒドロキシル基またはアミノ基を含有する鎖延長剤(以下、両末端活性水素鎖延長剤と称す)との反応生成物からなるウレタン変性シリコン樹脂、および(E)溶融シリカから成ることを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

【0007】本発明におけるエポキシ樹脂(A)は通常のものが使用されてよく、特に制限はない。具体例としては以下のものが挙げられ、1種または2種以上の混合物を使用に供する。

(1)グリシジルアミン型エポキシ樹脂

N,N'-ジグリシジルアミノ基を少なくとも1個有するエポキシ樹脂で、N,N,N',N'-テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、N,N'-ジグリシジルメタ(またはパラ)アミノフェノールグリシジルエーテルおよびそれらの縮合物。これらはアラルダイトMY720(チバガイギー社製)、エポトートYH434、YH120(東都化成社製)として市販。

【0008】(2)ノボラック型エポキシ樹脂

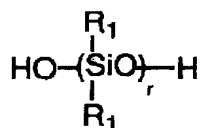
フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてエピコート152、154(シェル化学社製)、ダウエポキシ樹脂DEN431、438、439、485(ダウケミカル社製)、チバガイギーEPN1138、1139(チバガイギー社製)、RE-305S(日本化薬社製)等。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてチバガイギーECN1235、1273、1280、1299(チバガイギー社製)、EOCN100、102、103、104、EOCN-1020、1025、1027、3300、4400(日本化薬社製)、QUATREX3310、3410、3710(ダウケミカル社製)等。

(3)ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート828、834、827、1001、1002、1004、1007、1009(油化シェル社製)、ダウエポキシDER331、332、662、663U、662U(ダウケミカル社製)、アラルダイト6071、7071、7072(チバガイギー社製)、エピクロン840、850、855、860、1050、3050、4050、7050(大日本インキ化学工業社製)、RE-310S、RE-410S(日本化薬社製)等。ウレタン変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてアデカレジエPV-6、EPV-9、EPV-15(旭電化工業社製)等。臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてアラルダイト8011(チバガイギー社製)、ダウエポキシ樹脂DER511(ダウケミカル社製)等。

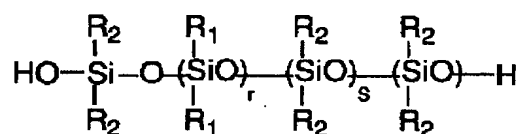
【0009】(4)脂環式エポキシ樹脂としてアラルダイトCY-179、CY-178、CY-182、CY-183(チバガイギー社製)等。

(5)その他:ビスフェノールF型[市販品としてエピコー

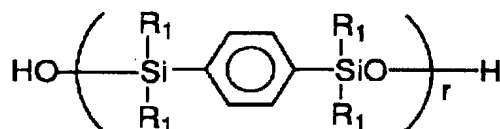
ト 807 (油化シェル社製)、RE-304S、RE-403S、RE-404S (日本化薬社製)、S-129、830S (大日本インキ化学社製)、レゾルシン型、テトラヒドロキシフェニルエタン型、ポリアルコール、ポリグリコール型、グリセリントリエーテル型、ポリオレフィン型、エポキシ化大豆油、エステル型エポキシ樹脂、フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、各種難燃性エポキシ樹脂等を使用することができ*



[B1]



[B2]



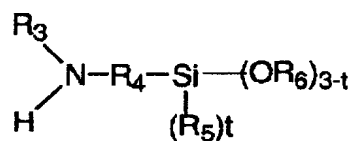
[B3]

[式中、 R_1 はメチルまたはフェニル、 R_2 はフェニル、 r は9~500、および s は0または r の6%以下である]で示されるポリシロキサンが挙げられ、これらの群から選ばれた1種または2種以上の混合物を使用に供する。具体的には、たとえば末端シラノールポリジメチルシロキサン、末端シラノールジフェニルシロキサン、末端シラノールポリジメチルジフェニルシロキサン、ポリテトラメチル-p-シルルフェニレンシロキサンが市販されている。使用量は、エポキシ樹脂(A)100部(重量 ※

※部、以下同様)に対して5~200部、好ましくは5~50部の範囲で選定すればよい。5部未満であると、改質効果が得られず、また200部を越えると、樹脂全体がゲル化状態となる傾向にある。

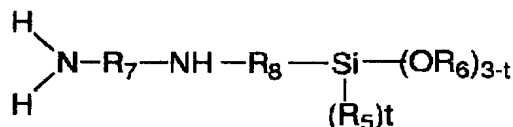
【0011】本発明におけるシランカップリング化合物(C)としては、下記化合物群(i)~(iv)のものが挙げられ、これらから選ばれた1種または2種以上の混合物を使用に供する。(i)式:

【化2】



[C1-I]

または



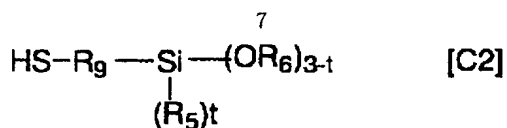
[C1-II]

[式中、 R_3 は水素、フェニル、ベンジル、シクロヘキシル、ビニルベンジルまたはアリル、 R_4 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ または $-C_2H_4SC_2H_4-$ 、 R_5 および R_6 は同一もしくは異なってメチルまたはエチル、 R_7 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4SC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4NHC_2H_4-$ または $-CO-$ 、 R_8 は $-C_2H_4-$ または $-C_3H_6-$ 、お

よび t は0または1である]で示されるアミノシラン化合物、

【0012】(ii)式:

【化3】

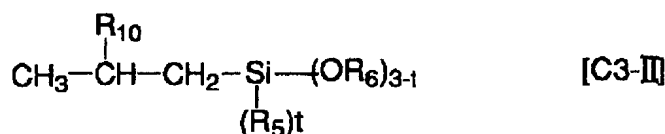
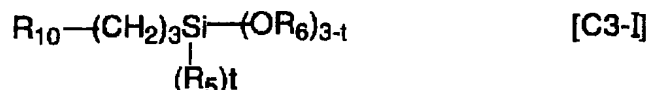


[式中、 R_5 、 R_6 および t は前記と同意義、および R_9 は—*

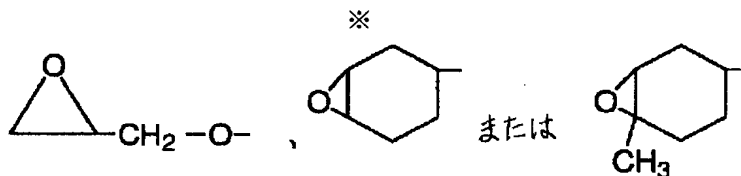
8
* C_3H_6 —または— CH_2 —である]で示されるメルカプトシラン化合物、

【0013】(iii)式：

【化4】

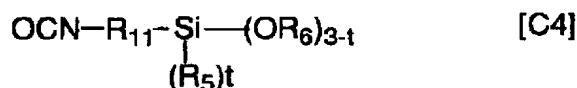


[式中、 R_5 、 R_6 および t は前記と同意義、および R_{10} は ※【化5】
式：



である]で示されるエポキシシラン化合物、および
【0014】(iv)式：

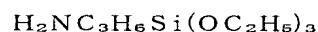
【化6】



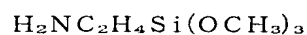
[式中、 R_5 、 R_6 および t は前記と同意義、および R_{11} は—A—または—Q— NHCOX —A—(ここで、Aはアルキレン基、好ましくは炭素数2以上、特に3以上の低級アルキレンでたとえば— C_2H_4 —、— C_3H_6 —等、Qはジイソシアネート残基、たとえば2,4—もしくは2,6—トリレンジイソシアネート、4,4'—ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート残基またはヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添MDI、水添TDIなどの脂肪族系ジイソシアネート残基、およびXは—NH—、—O—または—S—)である]で示されるイソシアネートシラン化合物。

【0015】以下、式[C1~C4]のシラン化合物の具体例について、それぞれの構造式および化合物名を列挙する。

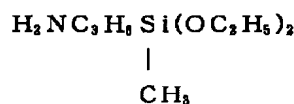
式[C1-I]のアミノシラン化合物



γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



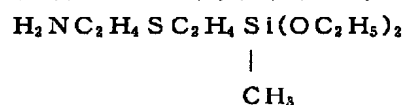
β-アミノエチルトリメトキシシラン



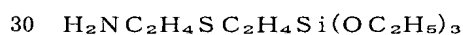
γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン



γ-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン

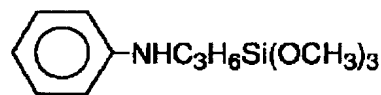


β-(β-アミノエチルチオエチル)ジエトキシメチルシラン



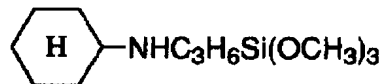
β-(β-アミノエチルチオエチル)トリエトキシシラン

【化7】



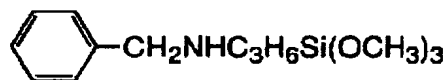
β-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン

【化8】



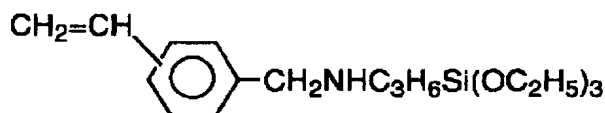
γ-シクロヘキシルアミノプロピルトリメトキシシラン

【化9】



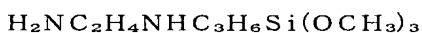
γ-ベンジルアミノプロピルトリメトキシシラン

【化10】

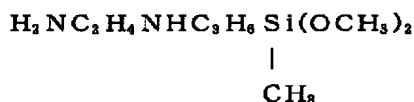


γ-(ビニルベンジルアミノプロピル)トリエトキシシラン

【0016】式[C1-III]のアミノシラン化合物



N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



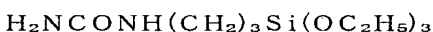
N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン



β-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン



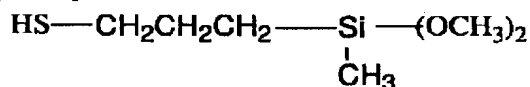
γ-[β-(β-アミノエチルアミノエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン



N-(3-トリエトキシシリルプロピル)ウレア

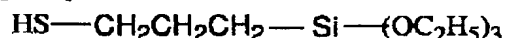
【0017】式[C2]のメルカプトシラン化合物

【化11】



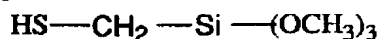
3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン

【化12】



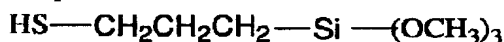
3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン

【化13】



メルカプトメチルトリメトキシシラン

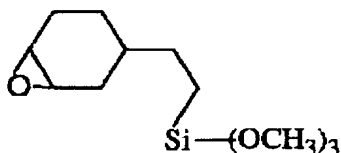
【化14】



3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

【0018】式[C3-III]のエポキシシラン化合物

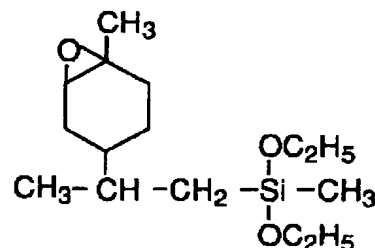
【化15】



β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメト

キシシラン

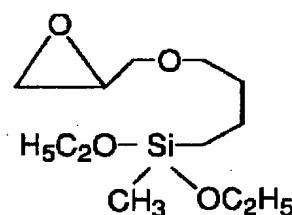
【化16】



10

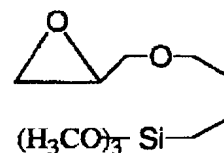
[2-(3,4-エポキシ-4-メチルシクロヘキシル)プロピル]メチルジエトキシシラン

【化17】



(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン

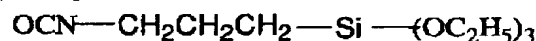
【化18】



3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

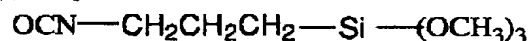
【0019】式[C4]のイソシアネートシラン化合物

【化19】



γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン

【化20】



γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン

【0020】これらのシランカップリング化合物(C)は、いずれも、分散剤兼架橋剤として機能し、使用量はそれらのアルコキシ基と上記ポリシロキサン(B)の水酸基とのモル比率:[アルコキシ基]/[OH]が0.1~1.5となるように選定する。この比率が0.1未満であると、分散安定効果が発揮されず、また1.5を越えると、シリコーン樹脂粒子を分散して得られるエポキシ樹脂組成物の粘度安定性が劣る。本発明では、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂粒子界面の接着性も考慮しており、アルコキシ基が水酸基(シラノール基)に対してかなり過剰のモル比で使用することもある。

【0021】本発明における分散安定剤(D)であるウレタン変性シリコーン樹脂は、(a)両末端活性水素シリコ

50

11

ーン化合物、(b)多価活性水素化合物、(c)ジイソシアネート化合物および(d)両末端活性水素鎖延長剤を原料とし、以下の手順に従って製造することができる。

【0022】その1: 先ず、両末端活性水素シリコン化合物(a)とジイソシアネート化合物(c)を、要すれば適当な溶媒(たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフラン)中、20~120℃×2~120時間の条件で反応させてモノ付加物を形成する。一方、多価活性水素化合物(b)とジイソシアネート化合物(c)についても、前記と同様な条件下で反応させてモノ付加物を形成する。次に、上記それぞれのモノ付加物を両末端活性水素鎖延長剤(d)の存在下、20~120℃×3~24時間の条件でブロック付加反応させて、ウレタン変性シリコン樹脂を得る。

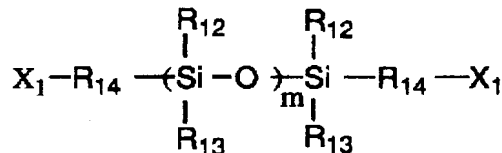
【0023】その2: 上記4成分(a~d)を要すれば上記溶媒中、ワンバッチ方式で上記と同様なブロック付加反応に供することによっても、ウレタン変性シリコン樹脂を得ることができる。

【0024】上記両末端活性水素シリコン化合物(a)

12

としては、式:

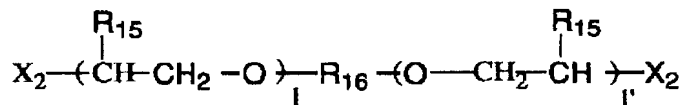
【化21】



[式中、X₁は-OH、-NH₂または-NHR(ここで、RはC₁~₈の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基あるいはフェニル基)、R₁₂およびR₁₃は同一もしくは異なつて、水素、メチルまたはフェニル、R₁₄は炭素数1~12のアルキレン基もしくはアルキレンエーテル基、およびmは3~300である]で示されるシリコン化合物が挙げられ、分子量900~20000、好ましくは1800~10000のものが適当である。これらはKF6001、KF6002、KF6003(信越シリコン社製)、FM3311、FM3321、FM4421(チッソ社製)等として市販されている。

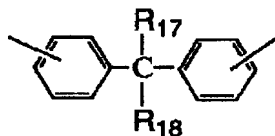
【0025】上記多価活性水素化合物(b)としては、式:

【化22】



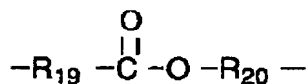
[式中、X₂は-OH、-NH₂または-NHR(ここで、Rは前記と同意義)、R₁₅は水素またはメチル、R₁₆は炭素数1~12のアルキレン基または

【化23】



(ここで、R₁₇およびR₁₈は同一もしくは異なつて、水素またはメチル)の基もしくはその水素化基、lは5~100およびl'は5~100である]で示される化合物(たとえばポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンエチレングリコール、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体もしくはエチレンオキシド付加体)、または式:

【化24】



[式中、R₁₉は脂肪族または芳香族ジカルボン酸の残基、およびR₂₀は脂肪族または芳香族ジアルコールの残基であり]の繰返し単位10~100個を有し、かつ両末端が-OHであるポリエステルポリオール(ここで、

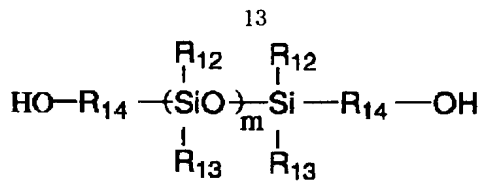
繰返し単位のR₁₄、R₂₀は各々単一でなく共重合物でもよい)が挙げられ、分子量500~10000、好ましくは1000~3000のものが適当である。

【0026】上記ジイソシアネート化合物(c)としては、たとえば2,4-もしくは2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添MDI、水添TDIなどの脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。

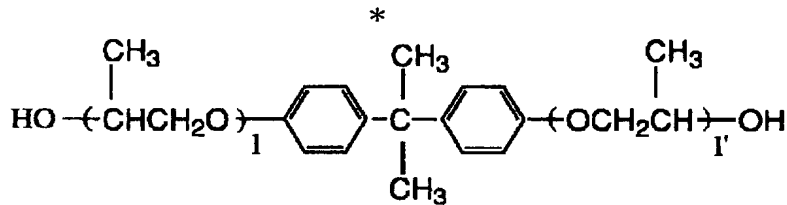
【0027】上記両末端活性水素鎖延長剤(d)としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジメチロールシクロヘキサン、メチルイミノジエタノール、ジメチロールプロピオン酸、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

【0028】なお、かかる4成分(a~d)のブロック付加反応によって得られるウレタン変性シリコン樹脂の構造は、たとえばa成分として式:

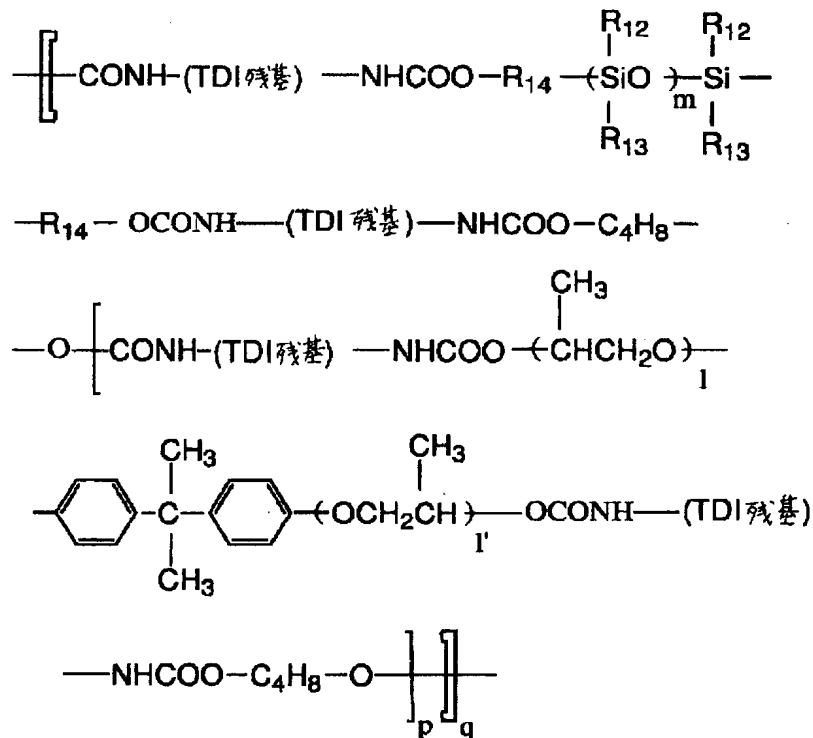
【化25】



*の両末端活性水素シリコン化合物、b成分として式：
【化26】



のビスフェノールA・プロピレンオキシド付加体、c成分としてTDI、およびd成分としてブタンジオールを ※ 用いた場合、式：
【化27】



(pは1~10、qは1~20)で示することができる。
【0029】このようにして得られるウレタン変性シリコン樹脂は分散安定剤(D)として使用することができ、使用量はエポキシ樹脂(A)100部に対して0.01~20部、好ましくは0.5~5部の範囲で選定すればよい。0.01部未満であると、シリコン樹脂の所望の分散安定効果および粘度低下効果が得られず、また20部を越えると、シリコン分散相のマトリックスへの溶解や粘度の著しい増加などの傾向となる。

【0030】本発明における溶融シリカ(E)は、通常のものであってよいが、特に粘度上昇防止の観点から、溶融シリカに対してたとえば0.1~6%(重量%、以下同様)、好ましくは0.5~3%のエポキシアルコキシシラン化合物[たとえばβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、[2-(3,4-エポキシ

4-メチルシクロヘキシル)プロピル]メチルジエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなど]およびメルカプトアルコキシシラン化合物[たとえば3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなど]の群から選ばれる少なくとも1種で、溶融シリカを常法に従って表面処理したものの使用が好ましい。かかる溶融シリカ(E)の使用量は通常、エポキシ樹脂100部に対して50~450部、好ましくは100~350部の範囲で選定すればよい。50部未満であると、ICチップの耐湿信頼性の低下や熱ストレスの低下が見られ、また450部を越えると、組成物の粘度が高くなり、取扱いが困難となる傾向にあ

る。

【0031】本発明に係る液状エポキシ樹脂組成物は、上記所定割合のエポキシ樹脂(A)、ポリシロキサン(B)、シランカップリング化合物(C)、分散安定剤(D)および溶融シリカ(E)で構成されるが、通常は、E成分を除くA～D成分を室温または加熱下で、要すれば反応触媒(γ-ブチル錫オキシド、オクチル酸鉛、オクチル酸錫、第三級アミノ化合物、水など)を加え、攪拌混合して架橋反応を行い、エポキシ樹脂マトリックス中にシリコン樹脂粒子を安定に分散せしめた後、これにE成分を配合することにより調製すればよい。必要に応じて、硬化促進剤(イミダゾール類もしくはその塩、第三級アミン類もしくはその塩、トリアゾール類もしくはその塩、有機金属錯塩、有機酸金属塩、第4級アンモニウム塩、ホスフィン類、ホスホニウム塩、ジアザビスクロアルケン類もしくはその塩など)、チクソ剤、希釈剤、消泡剤、イオントラップ剤、難燃剤等を適量配合してもよい。

【0032】また、本発明組成物の硬化には、一般的に一液性エポキシ樹脂に用いられている潜在性硬化剤等の使用が可能であり、たとえばジシアンジアミド、イミダゾール系化合物、アミンイミド系化合物、ヒドラジド系化合物、酸無水物系化合物が使用できる。

【0033】

【発明の効果】以上の構成から成る本発明組成物は、エポキシ樹脂の分散安定剤として、特定のウレタン変性シリコン樹脂を用いたことにより、低粘度で作業性に優れ、かつ吸水率アップの問題が解消される。また用途としては、主にIC用封止材料が挙げられるが、これ以外にも各種コーティング材、塗料、接着剤、プリプレグなどへの適用が含まれる。

【0034】

【実施例】次に製造例、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、製造例は分散安定

剤の製造例である。

製造例 1, 2

下記表1に示す部数の各成分を用い、以下の手順に従って分散安定剤を製造する。

i) 先ず、ジイソシアネート化合物を所定量セパラブルフラスコに入れ、酢酸エチルを加え50%溶液とし、70℃で加熱を行った後、これに所定量の両末端活性水素シリコン化合物の酢酸エチル50%溶液を滴下漏斗で加え、70℃×3時間の反応を行う。その結果、ジイソシアネート化合物のNCO基が初期と比べ2分の1に半減していることを滴定で確認した。

【0035】ii) 同様に、ジイソシアネート化合物を所定量セパラブルフラスコに入れ、酢酸エチルを加え50%溶液とし、70℃で加熱を行った後、これに所定量の多価ヒドロキシル化合物の酢酸エチル50%溶液を滴下漏斗で加え、70℃×6時間の反応を行う。その結果、ジイソシアネート化合物のNCO基が初期と比べ2分の1に半減していることを滴定で確認した。

【0036】iii) 次に、上記(i)および(ii)で得たモノ付加物をセパラブルフラスコに入れ、70℃加熱下で所定量の鎖延長剤の酢酸エチル50%溶液を加え、70℃×6時間でブロック付加反応を行って、ウレタン変性シリコン樹脂溶液を得る。IR分析の結果、NCO基が消去していることを確認した。同時にGPCにより数平均分子量(Mn)を測定し、結果を表1に示す。

【0037】製造例 3, 4 (ワンバッチ方式)

表1に示す製造例3および4の各成分を酢酸エチル50%溶液として配合し、70℃×6時間でブロック付加反応を行って、ウレタン変性シリコン樹脂溶液を得る。IR分析の結果、NCO基が消去していることを確認した。なお、GPCにより数平均分子量(Mn)を測定し、結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

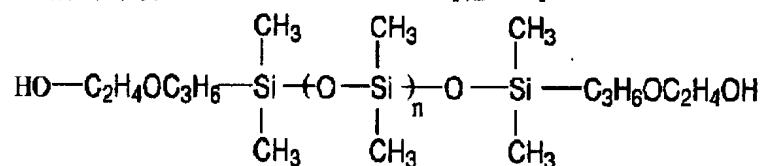
| 製造例 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| (i) | | | | |
| 両末端活性水素 | | | | |
| 注1 | | | | |
| シリコン化合物 | | | | |
| FM 4 4 2 1 | 20 | - | 20 | - |
| FM 4 4 1 1 | - | - | - | 20 |
| FM 3 3 2 1 | - | 20 | - | - |
| ジイソシアネート化合物 | | | | |
| TD I | 1. 39 | - | 1. 39 | - |
| MD I | - | 2. 05 | - | - |
| (ii) | | | | |
| 注2 | | | | |
| 多価活性水素化合物 | | | | |
| P-1 0 0 0 | 16 | - | 16 | - |
| B P X-5 5 | - | 12. 3 | - | 96 |
| ジイソシアネート化合物 | | | | |
| TD I | 5. 57 | - | 5. 57 | 20. 9 |
| MD I | - | 8. 19 | - | - |
| 鎖延長剤 | | | | |
| ブタンジオール | 2. 16 | - | 2. 16 | - |
| エチレンジアミン | - | 1. 45 | - | - |
| 数平均分子量 | | | | |
| (Mn) | 12000 | 14000 | 10000 | 7500 |

【0039】表1中、

注1) FM 4 4 2 1: チッソ(株)製、分子量5000の *

*式、

【化28】

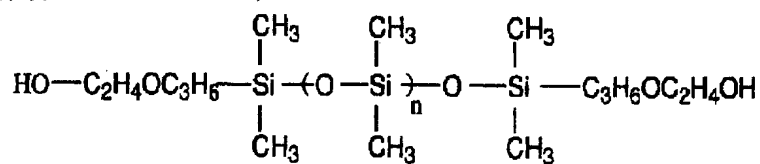


のシリコン化合物。

※【化29】

FM 4 4 1 1: 同(株)製、分子量1000の式、

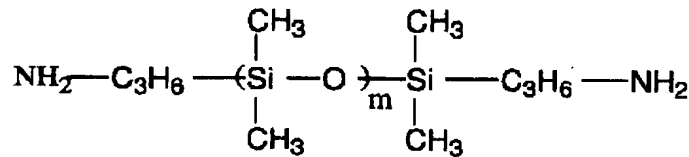
※



のシリコーン化合物。

FM3321:同(株)製、分子量5000の式、

*【化30】



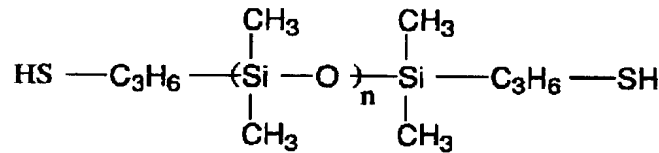
のシリコーン化合物

【0040】注2)P-1000:旭電化工業(株)製、分子量1000のポリプロピレングリコール。

BPX-55:旭電化工業(株)製、分子量800のビスフェノールA・プロピレンオキシド付加体。

※【0041】製造例5(特開平4-33914号公報に記載の液状エポキシ樹脂組成物に使用される分散安定剤):

【化31】



のポリシロキサン(信越シリコーン(株)製、X-22-167B、平均分子量3500)5gをセパラルフラスコに入れ、これにエチルアクリレート100g、AIBN(1g)およびトルエン100gを加え、N₂置換および70℃加熱下で2時間の熱重合を行い、白色粘稠状のブロックポリマーを得る。重合収率は85%で、GPC測定の結果、未反応のポリシロキサンの他に、平均分子量35000の高分子物が認められた。未反応モノマー、溶媒を留去後、メタノールで分別精製を行い、IR分析により、カルボニル基(1720cm⁻¹)、シロキサン(1000~1100cm⁻¹)の吸収を確認した。

【0042】実施例1~3および比較例1~4

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(日本化薬社製、RE-310S)80gに、末端シラノールポリジメチルシロキサン(ペトラッチ・システムズ・インコーポレイテッド(Petrach Systems Inc.)社製、PS343)20g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製、KBM-803)1g、製造例1~5で得た★

★分散安定剤(溶液状態)40gおよびt-ブチル錫オキサイド0.5gを加え、80℃加熱下で6時間攪拌を続ける。

20 反応混合物は乳白色液体となり、反応終了後室温で放置、冷却してエポキシ樹脂中にシリコーン樹脂粒子が均一に分散したエポキシ樹脂組成物を得る。次に、このエポキシ樹脂組成物に、熔融シリカ(旭電化工業(株)製、FB-74)60g、硬化促進剤(四国化成工業(株)製、2MA-OK、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾール-(1')]エチル-3-トリアジンイソシアヌル酸付加物)2.3gおよび比較例2,4の場合のみ粘度低下剤(トーレ・シリコーン(株)製、SF-8400、ポリエーテル変性シリコーン化合物)1.6gを配合して目的とする液状エポキシ樹脂組成物を調製し、それぞれについて粘度測定(B型粘度計、40℃)を行い、かつ60℃温水に1週間浸漬した後、浸漬前後の重量変化(吸水率、%)を測定し、結果を下記表2に示す。

【0043】

【表2】

| | 実施例 | | | 比較例 | | | |
|------------------------------|------|------|------|-----|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 分散安定剤の製造例No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 1 |
| 粘度低下剤(g) | - | - | - | - | 1.6 | - | 1.6 |
| 粘度 (×10 ⁴ cps) | 5 | 6 | 5 | 相分離 | 5 | 45 | 5 |
| 吸水率(%) | 0.45 | 0.45 | 0.45 | - | 0.75 | 0.56 | 0.70 |

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H O 1 L 23/31

// (C O 8 K 13/02

3:36

5:54)